

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-039788

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/44

(21)Application number : 2002-193242

(71)Applicant : HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC

(22)Date of filing : 02.07.2002

(72)Inventor : NOMURA HISASHI
HORII SADAYOSHI
ASAI MASAYUKI

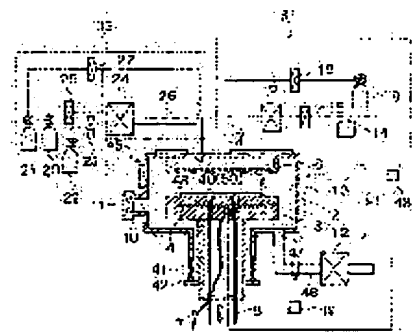
(54) METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SUBSTRATE PROCESSING EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the removal of metal oxide films attached inside a reaction chamber even by means of cleaning using a remote plasma.

SOLUTION: A processing gas is supplied from a material gas supply section 31 into the reaction chamber 43 via a shower head 6, to form the metal oxide films such as a Zr oxide film and an Hf oxide film on a wafer 40. In order to remove the metal oxide films attached inside the reaction chamber 43 due to repetitious film formation processes, gas cleaning is carried out for the inside of the reaction chamber 43 after the films are formed. First, in a cleaning gas supply section 32, gases containing chlorine atoms such as ClF₃ are activated by a remote plasma source 24. Then, the activated gases are supplied into the reaction chamber 43 from the cleaning gas supply section 32 via the shower head 6. By bringing the activated gases into contact with the metal oxide films attached inside the reaction chamber 43, the metal oxide films are turned into metal chlorides such as a Zr chloride and an Hf chloride which have a high vapor pressure even at a low temperature.

The metal chlorides are vaporized and ejected, resulting in the removal of the metal oxide films attached inside the reaction chamber.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The membrane formation process which forms a metal oxide film on the substrate held to the susceptor in the reaction chamber,

The cleaning process which removes the film which adhered in the reaction chamber in said membrane formation process by being activated using the plasma and supplying the gas which contains a chlorine atom in the reaction chamber exterior in a reaction chamber

The manufacture approach of the semiconductor device characterized by ****(ing).

[Claim 2]

The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by adding the gas which contains carbon further at said cleaning process.

[Claim 3]

The reaction chamber which processes a substrate,

The heater which heats the substrate in a reaction chamber,

The raw gas feed hopper which supplies the raw gas for forming a metal oxide film in a reaction chamber,

An activation means to activate the gas which is formed in the reaction chamber exterior and contains the chlorine atom as cleaning gas using the plasma,

Cleaning gas supply opening which supplies the gas containing the chlorine atom activated with the activation means in a reaction chamber

The substrate processor characterized by ****(ing).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to what cleans film, such as a metal oxide film which was applied to the manufacture approach of a semiconductor device, and the substrate processor, especially adhered in the reaction chamber.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

In the substrate processor for enforcing the manufacture approach of a semiconductor device, in order to cut down the power consumption, thin film-ization of SiO₂ gate oxide is advanced. However, if SiO₂ gate dielectric film thin-film-izes, the leakage current by the direct tunnel effect between a gate electrode and a channel layer will increase. Moreover, concern of the dependability fall by dielectric breakdown of gate dielectric film arises.

[0003]

In order to control leakage current and dielectric breakdown, even if it uses the thick film physically as an ingredient which replaces SiO₂, application examination of the high dielectric constant ingredient with which the same electrostatic capacity as SiO₂ is obtained is progressing. As a high dielectric constant gate-dielectric-film ingredient, adoption of a stable oxide film is concretely considered by thermodynamics targets, such as Zr oxide film and Hf oxide film.

[0004]

In the CVD system which forms these metal oxide films to substrates, such as a wafer, the metal oxide film which is a resultant like a wafer front face accumulates also on the internal surface of a reaction chamber. This deposit becomes easy to separate in the stress which thermal stress and the film itself have from a wall surface, so that alimentation increases. The deposit which separated adheres to a wafer front face in gravity, electrostatic force, and a fluid force, and causes an open circuit and short circuit of wiring. Therefore, before such a thing breaks out, it is necessary to remove a deposit periodically (cleaning).

[0005]

Although the approach of removing using heat energy as the cleaning approach is standardly used abundantly, recently, the cleaning which used the remote plasma is also used.

[0006]

By the approach using heat energy, HCl, BCl₃, ClF₃, Cl₂, etc. are used for cleaning gas. Since the energy source for activating gas serves as only heat, it needs to heat a reaction chamber wall and a susceptor (reaction chamber components), and needs to raise the temperature in a reaction chamber. For this reason, since cleaning temperature turns into temperature higher than membrane formation temperature, the transit time from a membrane formation process to a cleaning process becomes long. For example, in order to clean Hf oxide film which is a metal oxide film by the desired etching rate using ClF₃, it is required to carry out the temperature up of the temperature of a reaction chamber to about 500 degrees C, and the transit time accompanying it is needed for about about 1 hour. Moreover, reaction chamber components must be made from the ingredient which can be equal to elevated-temperature cleaning by carrying out a temperature up.

[0007]

By the approach using the remote plasma which lost the damage which moves next the location which generates the plasma to a gas supply side from a substrate field, and the plasma to a substrate gives, although low temperature-ization of cleaning temperature can be attained, the metal oxide film which is a high dielectric constant ingredient cannot be made to evaporate depending on cleaning gas, and a deposit

may be unable to be cleaned. For example, when it is going to clean Zr oxide film and Hf oxide film using NF₃ gas used abundantly at the cleaning using the remote plasma, these metal oxide films contact NF₃, and resultants, such as ZrF₄ and HfF₄, are generated. However, the vapor pressure of these resultants is very low, for example, in ZrF₄, vapor pressure is zero mostly in about 0.1Pa and 200 degrees C at 500 degrees C. Considering that the wall surface temperature at the time of cleaning of a CVD system is less than [about 200 degrees C and it], at the temperature, since a resultant does not evaporate, it has produced unarranging [that the etching removal of the deposit cannot be carried out].

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In the substrate processor for enforcing the manufacture approach of a semiconductor device which was mentioned above, by the cleaning approach using the conventional heat energy, since it became elevated-temperature cleaning, the transit time from a membrane formation process to a cleaning process became long, and there was a fault that reaction chamber components moreover had to be made from a high thermal-resistance ingredient. Moreover, by the cleaning approach using the conventional remote plasma, although-izing can be carried out [low temperature], since the resultant generated from a metal oxide film and cleaning gas, such as Zr oxide film and Hf oxide film, was not gasifiable, there was a problem that it became difficult to clean the metal oxide film which is a deposit. This problem is widely [Zr oxide film or not only Hf oxide film but] common in a metal oxide film.

[0009]

The conventional trouble mentioned above is canceled, low temperature-ization of cleaning temperature is attained, and thermal resistance is not required of reaction chamber components, but the technical problem of this invention can shorten the transit time to a cleaning process, and is to offer the manufacture approach of the semiconductor device which can remove easily the metal oxide film which adhered in the reaction chamber, and a substrate processor.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

In order to carry out etching removal of the metal oxide films deposited on the reaction chamber internal surface of semiconductor fabrication machines and equipment, such as Hf oxide film and Zr oxide film, and to defecate the inside of a reaction chamber, it is required that the vapor pressure of the resultant with which cleaning gas contacts a metal oxide film, and is generated should be high.

[0011]

The vapor pressure of the resultant by gas cleaning is examined. Generally in gas cleaning, the halogen gas containing reactant high chlorine and a fluorine is used. The halogenide of Zr and Hf is generated by contact to halogen gas, and Zr oxide film and Hf oxide film. Then, the relation between the vapor pressure of halogenides, such as ZrCl₄ (zirconium chloride), ZrF₄ (zirconium fluoride), and HfCl₄ (chlorination hafnium), HfF₄ (hafnium fluoride), and temperature was investigated. The result is shown in drawing 2 and 3. Compared with ZrF₄ and HfF₄ (fluoride), the vapor pressure of ZrCl₄ and HfCl₄ (chloride) is far high from this drawing, vapor pressure is about 100Pa at 200 degrees C, and it turns out that the resultant at the time of cleaning is gasifiable. Therefore, if not the fluorine system gas of NF₃ grade but the gas of a chlorine system is used, vapor pressure of the resultant by cleaning can be made high. Therefore, the resultant generated when metal oxide films deposited on the reaction chamber internal surface of a substrate processor, such as Zr oxide film and Hf oxide film, are etched can be gasified and exhausted.

[0012]

Therefore, 1st invention is characterized by having the cleaning process which removes the film which adhered in the reaction chamber in said membrane formation process the membrane formation process which forms a metal oxide film on the substrate held to the susceptor in the reaction chamber, and by being activated using the plasma and supplying the gas which contains a chlorine atom in the reaction chamber exterior in a reaction chamber. Since gas is activated using the plasma, -izing of the cleaning temperature can be carried out [low temperature], and the transit time from a membrane formation process to a cleaning process is short, and ends. Moreover, thermal resistance is not required of the components which constitute a reaction chamber. Moreover, since the gas containing chlorine gas is activated and a reaction chamber is supplied, the vapor pressure evaporates highly the resultant generated from the metal oxide film which adhered in the reaction chamber, and the gas containing chlorine gas, and burns and comes to become empty. Therefore, removal of the metal oxide film which adhered in the reaction chamber becomes easy.

[0013]

The reaction chamber where the 2nd invention processes a substrate, and the heater which heats the

substrate in a reaction chamber, The raw gas feed hopper which supplies the raw gas for forming a metal oxide film in a reaction chamber, It is characterized by having cleaning gas supply opening which supplies the gas containing the chlorine atom which activated the gas which is formed in the reaction chamber exterior and contains the chlorine atom as cleaning gas with an activation means by which it is activated using the plasma, and the activation means in a reaction chamber. Removal of the metal oxide film which adhered in the reaction chamber can be made easy with the easy configuration which prepares cleaning gas supply opening which supplies an activation means to activate the gas containing a chlorine atom, and the gas containing the activated chlorine atom, in a reaction chamber.

[0014]

3rd invention is characterized by the gas containing a chlorine atom being gas containing ClF₃ gas in the 1st invention. Since it decomposes also in ordinary temperature and ClF₃ emits F and Cl atom easily, you may be the non plasma, but if you make it activated especially by the plasma, since the burst size of F and Cl atom will increase more, an etching rate increases. Therefore, compaction of cleaning time amount can be aimed at. Moreover, if ClF₃ is used, it is advantageous also at the point that low residual-ization of harmful matter (C, S) is realizable.

[0015]

4th invention is characterized by the gas containing a chlorine atom being the mixed gas of ClF₃ and Ar in the 1st invention. By mixing inert gas Ar, the activity of the plasma can be urged to ClF₃.

[0016]

5th invention is characterized by setting the reaction chamber pressure in a cleaning process to 300Pa or less in the 1st invention. By setting a reaction chamber pressure to 300Pa or less, the life of the plasma-ized gas is securable.

[0017]

6th invention is characterized by constituting a reaction chamber wall from NiP coat SUS316L or NiF₂coat SUS316L in the 1st invention. When NiP and NiF₂ are covered to SUS316L, it excels in the corrosion resistance and endurance over cleaning gas.

[0018]

7th invention is characterized by making reaction chamber wall temperature in a cleaning process into 100-300 degrees C in the 1st invention. When reaction chamber wall temperature is made into 100-300 degrees C, a desired etching rate can be secured and there are also few damages to reaction chamber components.

[0019]

8th invention is characterized by a susceptor consisting of alumina material or AlN in the 1st invention. When a susceptor is constituted from alumina material or AlN, it excels in the corrosion resistance and endurance over cleaning gas.

[0020]

9th invention is characterized by making susceptor temperature into 300-500 degrees C in the 1st invention. Since adhesion of the metal oxide film which was not formed by the substrate has arisen in the susceptor, susceptor temperature is made into 300-500 degrees C and an elevated temperature, and the metal oxide film is removed.

[0021]

10th invention is characterized by a metal oxide film being film containing the film containing a hafnium, or a zirconium in the 1st invention. Membranous removal will become easy, if it cleans using the gas containing a chlorine atom when a metal oxide film is film containing the film containing a hafnium, or a zirconium.

[0022]

11th invention is characterized by for the film containing a hafnium being a hafnium oxide film, and the film containing a zirconium being zirconic acid-ized film in the 10th invention. Since the vapor pressure of the resultant generated by contact in gas is high when the film containing a hafnium and the film containing a zirconium are these oxide films and it cleans using the gas containing a chlorine atom, membranous removal becomes easy.

[0023]

The raw material at the time of the 12th invention forming the film containing a hafnium in the 10th and 11th invention Hf[OC(CH₃)₂CH₂OCH₃]₄ It is (abbreviating to Hf-(MMP) 4 hereafter), and is characterized by the raw material used in case the film containing a zirconium is formed being Zr[OC(CH₃)₂CH₂OCH₃]₄ (it abbreviating to Zr-(MMP) 4 hereafter). As a raw material at the time of forming the film containing a hafnium, there are Hf[OC(CH₃)₃]₄, Hf-(MMP) 4, Hf[O-Si-(CH₃)]₄, etc. If Hf-

(MMP) 4 are used among these, HfO₂ film which has a high dielectric constant at the substrate temperature of 450 degrees C or less can be formed easily. Moreover, as a raw material at the time of forming the film containing a zirconium, there are Zr[OC(CH₃)₃]₄, Zr-(MMP) 4, etc. If Zr-(MMP) 4 are used among these, ZrO₂ film which has a high dielectric constant at the substrate temperature of 450 degrees C or less can be formed easily.

[0024]

13th invention is characterized by the gas containing a chlorine atom being gas containing ClF₃ gas in the 2nd invention. There is the same advantage as the 3rd invention.

[0025]

14th invention is characterized by the gas containing a chlorine atom being the mixed gas of ClF₃ and Ar in the 2nd invention. There is the same advantage as the 4th invention.

[0026]

15th invention is characterized by setting to the 2nd invention and having the control means controlled so that the reaction chamber pressure at the time of cleaning of a reaction chamber is further set to 300Pa or less. There is the same advantage as the 5th invention.

[0027]

16th invention is characterized by a reaction chamber wall consisting of NiP coat Sus316L or NiF₂ coat Sus316L in the 2nd invention. There is the same advantage as the 6th invention.

[0028]

17th invention is characterized by having the 2nd heater which heats a reaction chamber wall further, and the control means controlled so that the reaction chamber wall temperature at the time of cleaning of a reaction chamber becomes 100-300 degrees C in the 2nd invention. There is the same advantage as the 7th invention.

[0029]

The 18th invention has the susceptor which supports a substrate further in the 2nd invention, and a susceptor is characterized by consisting of alumina material or AlN. There is the same advantage as the 8th invention.

[0030]

19th invention is characterized by having the susceptor which supports a substrate further, and the control means controlled so that the susceptor temperature at the time of cleaning of a reaction chamber becomes 300-500 degrees C in the 2nd invention. There is the same advantage as the 9th invention.

[0031]

20th invention is characterized by a metal oxide film being film containing the film containing a hafnium, or a zirconium in the 2nd invention. There is the same advantage as the 10th invention.

[0032]

21st invention is characterized by for the film containing a hafnium being a hafnium oxide film, and the film containing a zirconium being zirconic acid-ized film in the 20th invention. There is the same advantage as the 11th invention.

[0033]

The raw material at the time of the 22nd invention forming the film containing a hafnium in the 20th and 21st invention is Hf-(MMP) 4, and it is characterized by the raw material used in case the film containing a zirconium is formed being Zr[OC(CH₃)₂CH₂OCH₃]₄ (it abbreviating to Zr-(MMP) 4 hereafter). There is the same advantage as the 12th invention.

[0034]

23rd invention is characterized by adding the gas which contains carbon further at said cleaning process in the 1st and 3rd invention. The gas containing carbon is operated as a catalyst. A reaction with a metal oxide film can be chemically promoted by adding the gas containing the carbon as a catalyst and making it mix with the gas containing the chlorine atom activated by the plasma. After the gas containing carbon is activated using the plasma in the reaction chamber exterior, even if it supplies it in a reaction chamber like the gas containing a chlorine atom, it may be supplied in a reaction chamber as it is, without making it activated by the plasma. Although the gas containing carbon may be supplied to the direct reaction interior of a room when you do not make it activated, it is desirable to mix the gas containing the activated chlorine atom within piping supplied in a reaction chamber. There are CO₂, C₂F₆, etc. as gas containing carbon.

[0035]

[Embodiment of the Invention]

The gestalt of operation of this invention is explained below.

[0036]

Drawing 1 shows the configuration of the sheet mold CVD system as a substrate processor. A CVD system forms Hf (hafnium) oxide film and Zr (zirconium) oxide film in Si wafer, and consists of a fission reactor 1, a material gas feed zone 31, and the cleaning gas supply section 32.

[0037]

A fission reactor 1 is equipped with the reaction container 45 which processes one wafer. The reaction container 45 is equipped with the ramp 42 attached in the shower head 6 which formed many jet holes 5 with which it serves as a reaction chamber 43 inside, and it serves as an air supplying opening in the upper part, the exhaust port 47 connected to the vacuum pump 12 through the exhaust pipe arrangement 46 at the side of the lower part, the conveyance opening 10 which are opened and closed by the flank with a gate valve 11, and lower central opening free [rise and fall] through bellows 41. The temperature control unit 13 which heats the inside of a reaction chamber 43 on the periphery of the reaction container 45, and raises the temperature of the reaction chamber internal surface 2 or the shower head 6 to it is formed. The shower head 6 constitutes cleaning gas supply opening and a raw gas feed hopper.

[0038]

Moreover, the susceptor 3 holding a wafer 40 is formed in the interior of the reaction container 45. A susceptor 3 is supported on a ramp 42 and moves the inside of a reaction chamber 43 up and down. It descends at the time of wafer conveyance, and it moves to the position in readiness of the lower part of the reaction container 45, it goes up at the time of membrane formation, and it moves to an about six upside shower head membrane formation location. The heater 4 which heats a wafer 40 through a susceptor 3 is embedded in a susceptor 3, or a susceptor 3 is formed caudad. Power is supplied to a heater 4 from a feeder 7. Moreover, a lifter 8 is formed in a susceptor 3 free [frequent appearance]. A lifter 8 projects from a susceptor 3 at the time of the receipt of a wafer 40, and a wafer is absorbed in a susceptor at the time of reception and membrane formation, and it delivers a wafer to a susceptor 3.

[0039]

Moreover, the part in contact with cleaning gas, such as the internal surface 2 of the reaction container 45, gives the ingredient which is tolerant to cleaning gas, in order to reduce the damage by cleaning. For example, the thing which covered the thing (NiP coat Sus316L) which covered Lynn-ized nickel further, or nickel fluoride to SUS316L (austenite stainless steel) which has the outstanding corrosion resistance by Mo addition, and the intergranular corrosion-proof nature by low carbon (C) in order to improve the corrosion resistance and endurance over cleaning gas (NiF₂) coat Sus316L is given.

[0040]

Moreover, a temperature control means 48 to control a temperature control unit 13 and a heater 4, and to adjust whenever [reaction chamber internal temperature], and susceptor temperature is established. Moreover, the pressure control means 49 which controls the conductance of an exhaust pipe arrangement 46 and adjusts the pressure in a reaction chamber is established.

[0041]

It connects with the shower head 6, and the material gas feed zone 31 evaporates the liquid raw material in the liquid raw material tub 14, and sends it in in a reaction chamber 43. As a liquid raw material, organic materials, such as Hf-(MMP) 4 and Zr-(MMP) 4, are used. Control of flow of the liquid raw material extruded from the liquid raw material tub 14 by the pressure of helium or N₂ gas is carried out by the liquid massflow controller 15, and the amount of requests is sent into a carburetor 16. The sent-in liquid raw material is evaporated with a carburetor 16, and is introduced in a reaction chamber 43 through the raw gas charging line 41. The raw gas charging line 41 is heated to desired temperature (about 100-200 degrees C) so that the vaporized liquid raw material may not carry out a reliquefaction. Moreover, control of flow of the O₂ gas is carried out by the massflow controller 19 through the raw gas charging line 41 from O₂ chemical cylinder 18, and the amount of requests can supply now in a reaction chamber 43.

[0042]

It connects with the shower head 6, and the cleaning gas supply section 32 activates cleaning gas by the remote plasma, and sends it in in a reaction chamber 43. From the Ar chemical cylinder 22 and ClF₃ chemical cylinder 20, control of flow of Ar gas and the ClF₃ gas is carried out by massflow controllers 23 and 25, and requirements are introduced into the source 24 of the remote plasma. Ar gas and ClF₃ gas which were introduced into the source 24 of the remote plasma can be supplied now in a reaction chamber 43 through the cleaning gas supply piping 26 by which was activated with plasma energy and alumite processing of the inside was carried out.

[0043]

In addition, a bomb 21 is formed if needed, control of flow of the gas which contains carbon as a catalyst from a bomb 21 is carried out by the massflow controller 27, and requirements can supply now in a reaction chamber 43. The gas containing carbon is CO₂ and C₂F₆ grade. A reaction with a metal oxide film can be chemically promoted by mixing the gas which contains carbon in ClF₃ gas activated by the plasma as a catalyst. Like ClF₃ gas, the gas containing carbon may be supplied in a reaction chamber 43, after introducing into the source 24 of the remote plasma and being activated. Moreover, you may supply in a reaction chamber 43 as it is, without making it activated by the plasma. When you do not make it activated, although the gas containing carbon may be supplied in the direct reaction room 43, without making it mix with ClF₃ activated gas, it is desirable to mix ClF₃ activated gas within the cleaning gas supply piping 26 supplied in a reaction chamber 43.

[0044]

It is from the following reason to use ClF₃ activated with the plasma as cleaning gas. Since it decomposes also in ordinary temperature and ClF₃ emits F and Cl atom easily, you may be the non plasma, but if activity is carried out especially by the plasma, since the burst size of F and Cl atom will increase more, the etching rate of a resultant can be increased. Therefore, shortening of cleaning time amount can be attained. Moreover, if F and Cl atom which were activated by the remote plasma are introduced, improvement in an etching rate will be expected also at temperature with the inside of a furnace lower than 500 degrees C. On the other hand, when whenever [furnace temperature] is made high in order to be unable to expect a desired etching rate and to secure an etching rate if it was not made high to about 500 degrees C whenever [furnace temperature] when the remote plasma was not used, the evil in which the damage to reaction chamber components arises will occur.

[0045]

Next, how to work the CVD system mentioned above as one process of the production process of a semiconductor device, and form for example, ZrO₂ film on a silicon wafer is explained. The activity of following (1) - (3) is repeated in the CVD system in this invention. In the activity of (1), the activity which forms ZrO₂ film on a wafer is repeated. In the activity of (2), if a membrane formation activity is done on two or more wafers, equipment will be suspended and a cleaning activity will be done. In the activity of (3), in order to start a membrane formation activity again, the Puri membrane formation activity is done. Hereafter, it explains in full detail.

[0046]

(1) Membrane formation activity

First, a susceptor 3 is lowered to the position in readiness in a reaction chamber 43, and it is made for the top-face location to turn into a horizontal plane location of the conveyance opening 10. At this time, the lifter 8 is projected from the top face of a susceptor 3. A gate valve 11 is opened, a wafer 40 is conveyed in a reaction chamber 43 from the conveyance opening 10 by the conveyance arm which is not illustrated, and it transfers to up to the lifter 8 projected since the SASEPU evening 3 in a position in readiness. While moving a conveyance arm out of a reaction chamber 43, a gate valve 11 is closed. If a susceptor 3 is gone up, while a lifter 8 will be absorbed and a wafer 40 will be transferred to the top face of a susceptor 3, a susceptor 3 moves to the membrane formation location in a reaction chamber 43 as it is. Power is supplied to the heater 4 embedded at the susceptor 3 at this time from a feeder 7. A wafer 40 is controlled to desired laying temperature (about 300-500 degrees C) by adjusting the power supplied to a heater 4 with the temperature control means 48. It controls at about 300-500 degrees C for promoting generation of membrane formation and making it a metal oxide film tend to adhere on a wafer 40. Similarly, the reaction chamber internal surface 2 and the shower head 6 are also controlled to the laying temperature (100-300 degrees C) of a request lower than membrane formation temperature by adjusting the power supplied to a temperature control unit 13 with the temperature control means 48. It controls at 100-300 degrees C for [in the reaction chamber internal surface 2] controlling generation of membrane formation and making it a reaction by-product not accumulate.

[0047]

In addition, except the times of membrane formation, such as the time of conveyance of a wafer 40 and the wafer temperature up after wafer 40 conveyance, in order to prevent adhesion to the internal surface of a reaction chamber, and the wafer 40 of the particle metallurgy group contamination from a susceptor (at the time of wafer heating) etc., it is good to pass inert gas, such as Ar, helium, and N₂, in a reaction chamber 43.

[0048]

Under the laying temperature mentioned above, from the material gas feed zone 31, introduce Zr-(MMP)

4:0.1 g/min and O₂ gas:0.1slm into the shower head 6, it is made to go via many jet holes 5, and up to the wafer 40 in a reaction chamber 43 is supplied in the shape of a shower. At this time, the inside of a reaction chamber 43 is controlled to a desired setting pressure (100 - 1000Pa of numbers) by adjusting exhaust-pipe-arrangement conductance by the pressure control means 49. By carrying out need time amount operation of the supply of gas, ZrO₂ film which is a metal oxide film of request thickness is formed on a wafer 40. Into a membrane formation process, impurity removal down stream processing, such as CH and OH, is inserted if needed.

[0049]

After carrying out request thickness membrane formation, the gas supply from the membrane formation gas supply section 31 is suspended, and the membrane formation gas in a reaction chamber 43 is exhausted. A susceptor 3 is descended to a position in readiness after exhaust air, and it is made for the top-face location to turn into a horizontal plane location of the conveyance opening 10. In this process, a lifter 8 projects from a susceptor top face, and a wafer 40 is transferred on a lifter 8 from a susceptor 3. A gate valve 11 is opened, the conveyance arm which is not illustrated is inserted into a reaction chamber 43, and a wafer 40 is put on a conveyance arm. And by moving a conveyance arm out of a reaction chamber 43, a wafer 40 is paid out of the conveyance opening 10, and a gate valve 11 is closed. Conveyance and membrane formation which were mentioned above are repeated two or more times, and ZrO₂ film is formed on two or more wafers.

[0050]

(2) Cleaning activity

If conveyance and membrane formation are repeated two or more times, ZrO₂ film which is a metal oxide film like wafer 40 front face will adhere also to the internal surface 2 of a reaction chamber 43, the shower head 6, and a susceptor 3. This adhering deposit becomes easy to separate in the stress which thermal stress and the film itself have from a wall surface, and will cause generating of a foreign matter etc., so that alimentation increases. Therefore, in order to remove this, the cleaning activity for defecating the inside of a reaction chamber 43 is done.

[0051]

The reaction chamber wall surface 2 and the shower head 6 are also made into the laying temperature of a request of a temperature control unit 13, and about 100-300 degrees C. if lower than 100 degrees C -- an undershirt -- it will become dirty. If it is 300 degrees C or more, it will become exaggeratedly dirty, and damage generating of deleting an internal surface 2 and a susceptor 3 arises. For this reason, it is desirable that can secure an etching rate and the damage to reaction chamber components carries out in few above-mentioned temperature requirements.

[0052]

A susceptor 3 is made into desired laying temperature and about 300-500 degrees C by supplying power to the heater 4 similarly embedded in the susceptor 3 from a feeder 7. Since adhesion of the reaction film which was not formed by the wafer has arisen in the susceptor front face, susceptor temperature is set up for raising temperature and cleaning efficiently more highly than the temperature of a reaction chamber wall etc. in order to remove it. In addition, when the transit time compaction [from a membrane formation process] to a membrane formation process from a cleaning process or a cleaning process is taken into consideration, the same temperature or the approximate temperature of the temperature of a cleaning process and the temperature of a membrane formation process is desirable.

[0053]

Ar (1-5slm) and ClF₃ which were activated by the source 24 of the remote plasma from the cleaning gas supply section 32 under such a temperature setup (0.2-1.0slm) are supplied in the amount reaction chamber 43 of requests. Ar is carrier gas required to urge the activity of the plasma. About 20 - 70% of the ratio of Ar is desirable. It is because the stability of plasma generating will fall if too high [if a ratio is too low, an etching rate will become low, and]. In addition, you may make it promote a reaction with a metal oxide film chemically by mixing with ClF₃ gas activated by the plasma, and supplying CO₂ which is carbon content gas which was activated by the plasma at this time, or is not activated, and C₂F₆ in a reaction chamber 43.

[0054]

With installation of the above-mentioned membrane formation gas, with a vacuum pump 12, the inside of a reaction chamber 43 is made into a desired pressure (50-300Pa), and need time amount cleaning is carried out. If it becomes high pressure from 300Pa, the life of the gas activated by the remote plasma may become short, and may become the homogeneous fall of etching. In order to avoid this, it is desirable to carry out by 50-300Pa from which the life of the plasma-ized gas is secured.

[0055]

Then, a fixed time amount purge of the reaction chamber 43 which are a stop and a cleaning gas ambient atmosphere about Ar of the cleaning gas supply section 32 and supply of ClF₃ and CO₂, and C₂F₆ is carried out, cleaning gas or the decomposed residual gas (F, Cl) is exhausted, and a cleaning activity is completed now.

[0056]

In addition, a wafer and the covering wafer 50 of the diameter of said are inserted from the conveyance opening 10 for susceptor protection at the time of a cleaning activity, and you may make it cover a susceptor 3 at it. Since the wafer 40 exists on a susceptor 3 at the time of membrane formation, the part outside the wafer field on a susceptor is most, and, as for the film adhering to a susceptor 3, is considered that membrane formation has adhered only a little in a wafer field. Therefore, the membrane formation in a susceptor 3 protects the inside of a thin wafer field with covering wafers, such as a product made from an alumina.

[0057]

(3) Puri membrane formation activity

The purpose of the Puri membrane formation activity is generating the precoat film beforehand on the reaction chamber wall surface 2 after cleaning etc., and is for preventing that the thickness generated on a wafer by this membrane formation becomes an ununiformity, or a wafer is polluted with the metal from an internal surface 2 etc. In the Puri membrane formation, the gas for membrane formation is first introduced from the material gas feed zone 31 like the membrane formation activity (this membrane formation) of (1) after exhausting the inside of a reaction chamber 43, and membranes are formed to a reaction chamber wall. Membrane formation conditions, such as membrane formation time amount in this Puri membrane formation, temperature, and a pressure, differ from the conditions of this membrane formation. After membrane formation and the inside of a reaction chamber are exhausted, and the Puri membrane formation activity is completed.

[0058]

According to the gestalt of operation, the following effectiveness is done so as stated above.

[0059]

(1) At the time of the cleaning which removes the deposit deposited on the reaction chamber etc. at the time of membrane formation, since the remote plasma is used, compared with the thing using heat energy, -izing of the temperature in a reaction chamber can be carried out [low temperature]. Therefore, the transit time from a membrane formation process to a cleaning process can be shortened. Moreover, with the gestalt of operation, Zr chloride and a hafnium chloride are formed by passing ClF₃ gas which is not NF₃ gas but chlorine content gas, contacting ClF₃ which made it activated by the remote plasma to Zr oxide deposited on the internal surface of a reaction container etc. at the time of membrane formation, and Hf oxide, and making it react to them at the time of cleaning. These metal chlorides are easily gasifiable also at low temperature compared with Zr fluoride and Hf fluoride which are formed when NF₃ is made to react. Therefore, the metallic oxide deposited on the reaction chamber can be removed easily, and the inside of a reaction chamber can be defecated.

[0060]

Especially ClF₃ activated gas has it, when Zr oxide film or Hf oxide film is ZrO₂ or HfO₂. [effective] It is because the resultants HfCl₄ and ZrCl₄ with high vapor pressure will be formed, and it will evaporate also at low temperature, if ClF₃ gas is used, so it can clean easily.

[0061]

(2) Since it is activated by BURAZUMA and this was supplied, using the mixed gas of ClF₃ and Ar as cleaning gas, an etch rate can be improved compared with the case where it supplies with the non plasma. Moreover, also by the same etching temperature conditions, since the etch rate is large compared with the non plasma, the plasma can be cleaned at lower temperature. Therefore, for cleaning, the time amount which suspends equipment can be shortened and an equipment operating ratio can be improved.

[0062]

Drawing 4 is the etching rate property Fig. which compared the case where remote BURAZUMAYU knitting (RPU) was used with the case of the non plasma (no RPU) which does not use a remote plasma unit. Etching conditions are pressure:100Pa and ClF₃/Ar=0.5/2.0slm. When ClF₃ of the non plasma (no RPU) is used from this drawing, if it is 400 degrees C, in ZrO₂, an etching rate is large and it is satisfactory, but in HfO₂, since the etching rate is too low, there is a problem. In order to secure the etching rate in HfO₂ film, a temperature up must be carried out further, the temperature shift latency time may arise by that cause, or the elevated-temperature damage of reaction chamber components may arise. compared with the

non plasma, the etching rate (E. R.) of ZrO₂ and HfO₂ using the plasma is markedly alike, and excellent, at 300 degrees C, an etching rate is known by the case of HfO₂, and, in the case of ZrO [150 or more nm/min and]2, a certain thing knows 200 or more nm/min. Therefore, it can clean at lower temperature in a short time.

[0063]

(3) With constituting a reaction chamber wall from NiP coat Sus316L or NiF₂ coat Sus316L, and constituting a susceptor from alumina material or nitriding aluminum (AlN), the damage of a part in contact with cleaning gas can be reduced, and corrosion resistance and endurance can be improved.

[0064]

(4) If a semiconductor device is manufactured using the substrate processor of the gestalt of operation, a semiconductor device with the high dependability which has gate dielectric film with little leakage current and dielectric breakdown will be obtained.

[0065]

[Effect of the Invention]

Since the gas containing a chlorine atom is activated and cleaned using the plasma according to this invention, low temperature-ization of cleaning temperature can be attained, and thermal resistance is not required of reaction chamber components, but the transit time to a cleaning process can be shortened. Moreover, the metal oxide film which adhered in the reaction chamber is easily removable.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the substrate processor for enforcing the manufacture approach of the semiconductor device by the gestalt of operation.

[Drawing 2] It is drawing showing the relation between the temperature of Zr halogenide, and vapor pressure.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation between the temperature of Hf halogenide, and vapor pressure.

[Drawing 4] It is drawing showing the comparison result of the temperature dependence of the ClF₃/Ar gas cleaning when not being activated with the case where it is activated with the plasma, and the non plasma.

[Description of Notations]

3 Susceptor

4 Heater

6 Shower Head (Cleaning Gas Supply Opening, Raw Gas Feed Hopper)

24 Source of Remote Plasma (Activation Means)

40 Wafer (Substrate)

43 Reaction Chamber

[Translation done.]

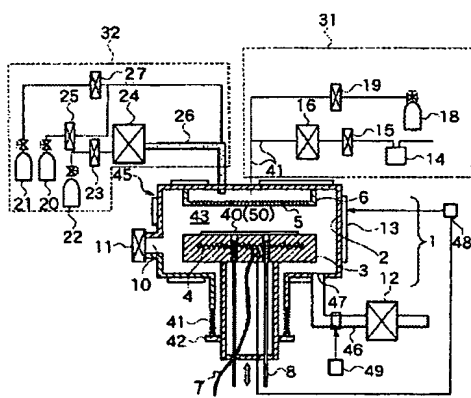
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

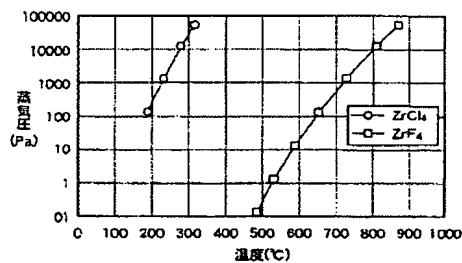
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

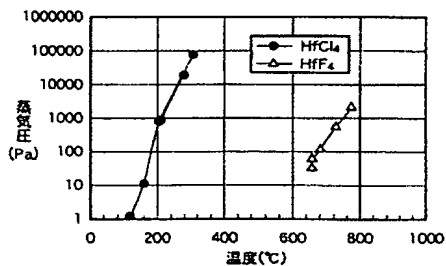
[Drawing 1]



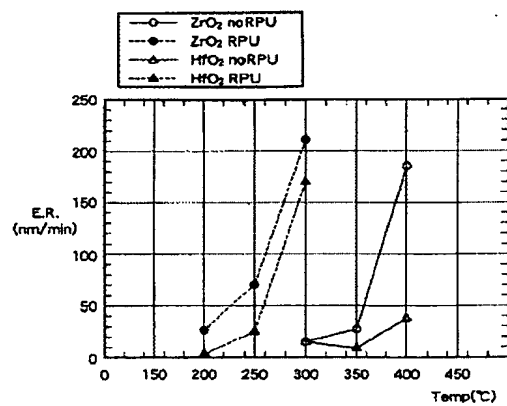
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-39788

(P2004-39788A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004. 2. 5)

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 L 21/31

C 2 3 C 16/44

F I

H 0 1 L 21/31

C 2 3 C 16/44

B

J

テーマコード (参考)

4 K O 3 O

5 F O 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2002-193242 (P2002-193242)

(22) 出願日

平成14年7月2日 (2002. 7. 2)

(71) 出願人

000001122

株式会社日立国際電気

東京都中野区東中野三丁目14番20号

(74) 代理人

100090136

弁理士 油井 透

(74) 代理人

100091362

弁理士 阿仁屋 節雄

(74) 代理人

100105256

弁理士 清野 仁

(72) 発明者

野村 久志

東京都中野区東中野三丁目14番20号

株式会社日立国際電気内

(72) 発明者

堀井 貞義

東京都中野区東中野三丁目14番20号

株式会社日立国際電気内

最終頁に続く

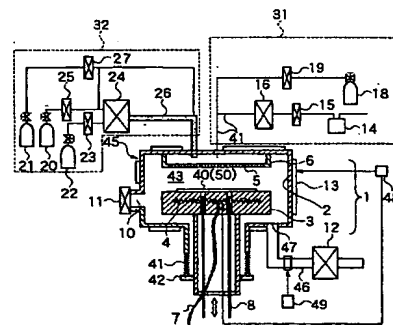
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 リモートプラズマを用いたクリーニングでありながら、反応室内に付着した金属酸化膜を容易に除去することができるようにする。

【解決手段】 原料ガス供給部31から処理ガスをシャワーヘッド6を介して反応室43内に供給して、Zr酸化膜やHf酸化膜等の金属酸化膜をウェーハ40上に成膜する。成膜を繰り返すことにより反応室43内に付着した金属酸化膜を除去するために、成膜後、反応室43内をガスクリーニングする。クリーニングガス供給部32において、 ClF_3 等の塩素原子を含むガスをリモートプラズマ源24で活性化し、活性化したガスをクリーニングガス供給部32からシャワーヘッド6を介して反応室43内に供給する。活性化したガスを反応室43内に付着した金属酸化膜に接触させて、金属酸化膜を低温でも蒸気圧の高いZr塩化物やHf塩化物の金属塩化物に変える。金属塩化物が気化して排出されることにより、反応室内に付着した金属酸化膜が除去される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応室内でサセプタに保持した基板の上に金属酸化膜を形成する成膜工程と、
反応室外部で塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化して反応室内に供給すること
により前記成膜工程において反応室内に付着した膜を除去するクリーニング工程と
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記クリーニング工程では、さらにカーボンを含むガスを添加することを特徴とする請求
項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

基板を処理する反応室と、
反応室内の基板を加熱するヒータと、
反応室内に金属酸化膜を形成するための処理ガスを供給する処理ガス供給口と、
反応室外部に設けられクリーニングガスとしての塩素原子を含むガスをプラズマを用いて
活性化する活性化手段と、
活性化手段により活性化した塩素原子を含むガスを反応室内に供給するクリーニングガス
供給口と
を有することを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法及び基板処理装置に係り、特に反応室内に付着した金属
酸化膜等の膜をクリーニングするものに関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の製造方法を実施するための基板処理装置において、その消費電力を減らすた
めに SiO_2 ゲート酸化膜の薄膜化が進められている。しかし、 SiO_2 ゲート絶縁膜が
薄膜化すると、ゲート電極とチャネル層との間の直接トンネル効果によるリーク電流が増
加する。またゲート絶縁膜の絶縁破壊による信頼性低下の懸念が生じる。

【0003】

リーク電流や絶縁破壊を抑制するために、 SiO_2 に代わる材料として物理的に厚い膜を
用いても SiO_2 と同じ静電容量が得られる高誘電率材料の適用検討が進んでいる。高誘
電率ゲート絶縁膜材料としては具体的に Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜などの熱力学的に安定な
酸化膜の採用が検討されている。

【0004】

これらの金属酸化膜をウェーハなどの基板に成膜する CVD 装置では、反応室の内壁面
にもウェーハ表面と同様に反応生成物である金属酸化膜が堆積する。この堆積物は堆積量
が増加するほど熱応力や膜自身が持つ応力で壁面から剥れやすくなる。剥がれた堆積物は重
力、静電気力、流体力でウェーハ表面に付着して配線の断線や短絡を引き起こす。そのた
めにこのような事が起きる前に堆積物を定期的に除去（クリーニング）する必要がある。

【0005】

クリーニング方法として標準的には、熱エネルギーを用いて除去する方法が多用されてい
るが、最近ではリモートプラズマを用いたクリーニングも使われている。

【0006】

熱エネルギーを用いる方法では、クリーニングガスに HCl 、 BCl_3 、 ClF_3 、 Cl_2
などを用いる。ガスを活性化するためのエネルギー源は熱のみとなるから、反応室内壁
やサセプタ（反応室部品）を加熱して反応室内の温度を上げてやる必要がある。このため
クリーニング温度は成膜温度よりも高い温度となるので、成膜工程からクリーニング工程
への移行時間が長くなる。例えば ClF_3 を用いて、金属酸化膜である Hf 酸化膜を所望
のエッチングレートでクリーニングするには、反応室の温度を 500°C 近くまで昇温する

10

20

30

40

50

ことが必要で、それにともなう移行時間が約1時間程必要となる。また、昇温することにより高温クリーニングに耐え得る材料で反応室部品を作らなければならない。

【0007】

つぎに、プラズマを発生させる場所を基板領域からガス供給側に移し、基板へのプラズマが与えるダメージをなくしたりリモートプラズマを用いる方法では、クリーニング温度の低温化が図れるが、クリーニングガスによっては高誘電率材料である金属酸化膜を気化させることができず、堆積物をクリーニングできないことがある。例えば、リモートプラズマを用いたクリーニングに多用される NF_3 ガスを用いて、 Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜をクリーニングしようとする場合、これらの金属酸化膜が NF_3 と接触して ZrF_4 、 HfF_4 などの反応生成物が生成される。しかし、これらの反応生成物の蒸気圧は非常に低く、例えば ZrF_4 の場合、蒸気圧は 500°C で約 0.1Pa 、 200°C ではほぼゼロである。CVD装置のクリーニング時の壁面温度がほぼ 200°C 程度かそれ以下であることを考えると、その温度では反応生成物が気化しないため、堆積物をエッチング除去できないという不都合を生じている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述したような半導体装置の製造方法を実施するための基板処理装置において、従来の熱エネルギーを用いるクリーニング方法では、高温クリーニングになるため、成膜工程からクリーニング工程への移行時間が長くなり、しかも反応室部品を高耐熱性材料で作らなければならないという欠点があった。また、従来のリモートプラズマを用いるクリーニング方法では、低温化できるものの、 Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜などの金属酸化膜とクリーニングガスとから生成される反応生成物をガス化できないため、堆積物である金属酸化膜をクリーニングすることが困難になるという問題があった。この問題は、 Zr 酸化膜や Hf 酸化膜に限らず、広く金属酸化膜に共通する。

【0009】

本発明の課題は、上述した従来の問題点を解消して、クリーニング温度の低温化を図って反応室部品に耐熱性が要求されず、クリーニング工程への移行時間を短縮化でき、反応室内に付着した金属酸化膜を容易に除去することが可能な半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

半導体製造装置の反応室内壁面に堆積する Hf 酸化膜、 Zr 酸化膜などの金属酸化膜をエッチング除去して反応室内を清浄化するためには、クリーニングガスが金属酸化膜と接触して生成される反応生成物の蒸気圧が高いことが要求される。

【0011】

ガスクリーニングによる反応生成物の蒸気圧を検討する。一般にガスクリーニングでは反応性の高い塩素、フッ素を含むハロゲンガスが用いられる。ハロゲンガスと Zr 酸化膜や Hf 酸化膜との接触により Zr 、 Hf のハロゲン化物が生成される。そこで、 ZrCl_4 （塩化ジルコニウム）、 ZrF_4 （フッ化ジルコニウム）や、 HfCl_4 （塩化ハフニウム）、 HfF_4 （フッ化ハフニウム）などのハロゲン化物の蒸気圧と温度との関係を調べた。その結果を図2、3に示す。同図から ZrF_4 、 HfF_4 （フッ化物）に比べて、 ZrCl_4 、 HfCl_4 （塩化物）の蒸気圧ははるかに高く、 200°C で蒸気圧が 100Pa 程度であり、クリーニング時の反応生成物をガス化できることが分かる。よって、 NF_3 等のフッ素系ガスではなく、塩素系のガスを用いれば、クリーニングによる反応生成物の蒸気圧を高くすることができる。したがって、基板処理装置の反応室内壁面に堆積する Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜などの金属酸化膜をエッチングした時に生成される反応生成物を、ガス化して排気できる。

【0012】

したがって、第1の発明は、反応室内でサセプタに保持した基板の上に金属酸化膜を形成する成膜工程と、反応室外部で塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化して反応室

10

20

30

40

50

内に供給することにより前記成膜工程において反応室内に付着した膜を除去するクリーニング工程とを有することを特徴とする。ガスをプラズマを用いて活性化するから、クリーニング温度を低温化でき、成膜工程からクリーニング工程への移行時間が短くて済む。また、反応室を構成する部品に耐熱性が要求されない。また、塩素ガスを含むガスを活性化して反応室に供給するから、反応室内に付着した金属酸化膜と塩素ガスを含むガスとから生成される反応生成物は、その蒸気圧が高く気化しやくすくなる。したがって、反応室内に付着した金属酸化膜の除去が容易になる。

【0013】

第2の発明は、基板を処理する反応室と、反応室内の基板を加熱するヒータと、反応室内に金属酸化膜を形成するための処理ガスを供給する処理ガス供給口と、反応室外部に設けられクリーニングガスとしての塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化する活性化手段と、活性化手段により活性化した塩素原子を含むガスを反応室内に供給するクリーニングガス供給口とを有することを特徴とする。塩素原子を含むガスを活性化する活性化手段と、活性化した塩素原子を含むガスを反応室内に供給するクリーニングガス供給口を設けるだけの簡単な構成で、反応室内に付着した金属酸化膜の除去を容易にすることができる。

10

【0014】

第3の発明は、第1の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 ガスを含むガスであることを特徴とする。 ClF_3 は常温でも分解して容易にF、Cl原子を放出するので、ノンプラズマであってもよいが、特にプラズマにより活性化させると、F、Cl原子の放出量がより多くなるので、エッチングレートが増大する。したがって、クリーニング時間の短縮が図れる。また、 ClF_3 を使用すると、有害物質(C, S)の低残留化を実現できる点でも有利である。

20

【0015】

第4の発明は、第1の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 とArの混合ガスであることを特徴とする。 ClF_3 に不活性ガスArを混合することにより、プラズマの活性を促すことができる。

【0016】

第5の発明は、第1の発明において、クリーニング工程における反応室圧力を300Pa以下とすることを特徴とする。反応室圧力を300Pa以下にすることにより、プラズマ化されたガスの寿命を確保できる。

30

【0017】

第6の発明は、第1の発明において、反応室内壁を、NiP coat SUS316Lまたは NiF_2 coat SUS316Lで構成することを特徴とする。SUS316LにNiPや NiF_2 を被覆すると、クリーニングガスに対する耐食性、耐久性に優れる。

【0018】

第7の発明は、第1の発明において、クリーニング工程における反応室内壁温度を100～300℃とすることを特徴とする。反応室内壁温度を100～300℃とすると、所望のエッチングレートが確保でき、反応室部品へのダメージも少ない。

【0019】

第8の発明は、第1の発明において、サセプタはアルミナ材またはAlNにて構成されることを特徴とする。サセプタをアルミナ材またはAlNにて構成すると、クリーニングガスに対する耐食性、耐久性に優れる。

40

【0020】

第9の発明は、第1の発明において、サセプタ温度を300～500℃とすることを特徴とする。サセプタには基板に成膜されなかった金属酸化膜の付着が生じているため、サセプタ温度を300～500℃と高温にして、その金属酸化膜を除去する。

【0021】

第10の発明は、第1の発明において、金属酸化膜とは、ハフニウムを含む膜またはジルコニウムを含む膜であることを特徴とする。金属酸化膜がハフニウムを含む膜またはジル

50

コニウムを含む膜である場合に、塩素原子を含むガスを用いてクリーニングすると、膜の除去が容易になる。

【0022】

第11の発明は、第10の発明において、ハフニウムを含む膜とはハフニウム酸化膜であり、ジルコニウムを含む膜とはジルコニウム酸化膜であることを特徴とする。ハフニウムを含む膜やジルコニウムを含む膜が、これらの酸化膜である場合に、塩素原子を含むガスを用いてクリーニングすると、ガスとの接触により生成される反応生成物の蒸気圧が高いので、膜の除去が容易になる。

【0023】

第12の発明は、第10、第11の発明において、ハフニウムを含む膜を形成する際の原料は $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ (以下、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ と略す) であり、ジルコニウムを含む膜を形成する際に使用する原料は $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ (以下、 $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ と略す) であることを特徴とする。ハフニウムを含む膜を形成する際の原料としては、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ 、 $\text{Hf}[\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)]_4$ などがある。これらのうちで $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ を用いると、基板温度 450°C 以下で高誘電率をもつ HfO_2 膜を容易に形成することができる。また、ジルコニウムを含む膜を形成する際の原料としては、 $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ や $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ などがある。これらのうちで $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ を用いると、基板温度 450°C 以下で高誘電率をもつ ZrO_2 膜を容易に形成することができる。

【0024】

第13の発明は、第2の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 ガスを含むガスであることを特徴とする。第3の発明と同様な利点がある。

【0025】

第14の発明は、第2の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 と Ar の混合ガスであることを特徴とする。第4の発明と同様な利点がある。

【0026】

第15の発明は、第2の発明において、さらに反応室のクリーニング時における反応室圧力が 300Pa 以下となるよう制御する制御手段を有することを特徴とする。第5の発明と同様な利点がある。

【0027】

第16の発明は、第2の発明において、反応室内壁は、 NiP coat Sus 316L または $\text{NiF}_2 \text{ coat Sus 316L}$ にて構成されることを特徴とする。第6の発明と同様な利点がある。

【0028】

第17の発明は、第2の発明において、さらに反応室内壁を加熱する第2のヒータと、反応室のクリーニング時における反応室内壁温度が $100\sim 300^\circ\text{C}$ となるよう制御する制御手段とを有することを特徴とする。第7の発明と同様な利点がある。

【0029】

第18の発明は、第2の発明において、さらに基板を支持するサセプタを有し、サセプタは、アルミナ材または AlN にて構成されることを特徴とする。第8の発明と同様な利点がある。

【0030】

第19の発明は、第2の発明において、さらに基板を支持するサセプタと、反応室のクリーニング時におけるサセプタ温度が $300\sim 500^\circ\text{C}$ となるよう制御する制御手段とを有することを特徴とする。第9の発明と同様な利点がある。

【0031】

第20の発明は、第2の発明において、金属酸化膜とは、ハフニウムを含む膜またはジルコニウムを含む膜であることを特徴とする。第10の発明と同様な利点がある。

【0032】

第21の発明は、第20の発明において、ハフニウムを含む膜とはハフニウム酸化膜であ

10

20

30

40

50

り、ジルコニウムを含む膜とはジルコニウム酸化膜であることを特徴とする。第11の発明と同様な利点がある。

【0033】

第22の発明は、第20、第21の発明において、ハフニウムを含む膜を形成する際の原料は $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ であり、ジルコニウムを含む膜を形成する際に使用する原料は $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ （以下、 $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ と略す）であることを特徴とする。第12の発明と同様な利点がある。

【0034】

第23の発明は、第1、第3の発明において、前記クリーニング工程では、さらにカーボンを含むガスを添加することを特徴とする。カーボンを含むガスは触媒として機能させる。触媒としてのカーボンを含むガスを添加して、プラズマにより活性化した塩素原子を含むガスと混合させることで、金属酸化膜との反応を化学的に促進させることができる。カーボンを含むガスは、塩素原子を含むガスと同様、反応室外部でプラズマを用いて活性化してから反応室内に供給しても、プラズマにより活性化させずにそのまま反応室内に供給してもよい。活性化させない場合、カーボンを含むガスは直接反応室内に供給してもよいが、活性化させた塩素原子を含むガスを反応室内に供給する配管内で混合させるのが好ましい。カーボンを含むガスとしては例えば CO_2 、 C_2F_6 などがある。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

【0036】

図1は基板処理装置としての枚葉型CVD装置の構成を示したものである。CVD装置は、SiウェーハにHf（ハフニウム）酸化膜やZr（ジルコニウム）酸化膜を形成するもので、反応炉1、原料ガス供給部31、及びクリーニングガス供給部32で構成される。

【0037】

反応炉1は、1枚のウェーハを処理する反応容器45を備える。反応容器45は、内部に反応室43、上部に給気口となる多数の噴出孔5を設けたシャワーヘッド6、下部の一侧に排気配管46を介して真空ポンプ12に接続された排気口47、側部にゲートバルブ11により開閉される搬送口10、下部の中央開口にベローズ41を介して昇降自在に取り付けられた昇降台42を備える。反応容器45の外周に、反応室43内を加熱して反応室内壁面2やシャワーヘッド6の温度を上げる温調ユニット13が設けられる。シャワーヘッド6は、クリーニングガス供給口及び処理ガス供給口を構成する。

【0038】

また、反応容器45の内部に、ウェーハ40を保持するサセプタ3が設けられる。サセプタ3は昇降台42上に支持されて、反応室43内を上下動するようになっている。ウェーハ搬送時は下降して反応容器45の下部の待機位置に移動し、成膜時は上昇して上部のシャワーヘッド6近傍の成膜位置に移動する。サセプタ3を介してウェーハ40を加熱するヒータ4は、サセプタ3内に埋め込まれるか、サセプタ3の下方に設けられる。ヒータ4へは給電線7から電力が供給される。また、サセプタ3に押上棒8が出没自在に設けられる。押上棒8は、ウェーハ40の受取り時はサセプタ3から突出してウェーハを受け取り、成膜時はサセプタ内に没入してウェーハをサセプタ3に受け渡すようになっている。

【0039】

また反応容器45の内壁面2などのクリーニングガスと接触する部位は、クリーニングによるダメージを低減するためにクリーニングガスに対して耐性のある材料を施す。例えば、Mo添加による優れた耐食性と、低炭素（C）による耐粒界腐食性を有するSUS316L（オーステナイト系ステンレス）に、クリーニングガスに対する耐食性、耐久性を向上するために、さらにリン化ニッケルを被覆したもの（NiP coat SUS316L）、またはフッ化ニッケルを被覆したもの（NiF₂ coat SUS316L）が施されている。

【0040】

10

20

30

40

50

また、温調ユニット 13 及びヒータ 4 を制御して反応室内温度及びサセプタ温度を調整する温度制御手段 48 が設けられる。また、排気配管 46 のコンダクタンスを制御して反応室内の圧力を調整する圧力制御手段 49 が設けられる。

【0041】

原料ガス供給部 31 は、シャワーヘッド 6 に接続されて、液体原料槽 14 内の液体原料を気化して反応室 43 内に送り込む。液体原料としては、 Hf （MMP）₄ や Zr （MMP）₄ などの有機材料を用いる。 He もしくは N_2 ガスの圧力で液体原料槽 14 より押し出された液体原料は、液体マスフローコントローラ 15 により流量制御され、所望量が気化器 16 に送り込まれる。送り込まれた液体原料は気化器 16 により気化されて処理ガス供給配管 41 を通じて反応室 43 内に導入される。処理ガス供給配管 41 は気化した液体原料が、再液化しないように所望の温度（100～200℃程度）に加熱してある。また、 O_2 ガスポンベ 18 から処理ガス供給配管 41 を通じて O_2 ガスがマスフローコントローラ 19 により流量制御され、所望量が反応室 43 内に供給できるようになっている。

10

【0042】

クリーニングガス供給部 32 は、シャワーヘッド 6 に接続されて、クリーニングガスをリモートプラズマにより活性化して反応室 43 内に送り込む。 Ar ガスポンベ 22 と ClF_3 ガスポンベ 20 とから、 Ar ガス及び ClF_3 ガスがマスフローコントローラ 23、25 により流量制御され、所要量がリモートプラズマ源 24 に導入される。リモートプラズマ源 24 に導入された Ar ガスと ClF_3 ガスはプラズマエネルギーで活性化されて内面がアルマイト処理されたクリーニングガス供給配管 26 を通じて反応室 43 内に供給できるようになっている。

20

【0043】

なお、必要に応じてポンベ 21 を設け、ポンベ 21 から触媒としてカーボンを含むガスが、マスフローコントローラ 27 により流量制御され、所要量が反応室 43 内に供給できるようになっている。カーボンを含むガスは、例えば CO_2 、 C_2F_6 等である。プラズマにより活性化した ClF_3 ガスに、触媒としてカーボンを含むガスを混合させることで、化学的に金属酸化膜との反応を促進させることができる。カーボンを含むガスは、 ClF_3 ガスと同様、リモートプラズマ源 24 に導入して活性化してから反応室 43 内に供給してもよい。また、プラズマにより活性化させずにそのまま反応室 43 内に供給してもよい。活性化させない場合、カーボンを含むガスは、活性化させた ClF_3 ガスと混合させることなく、直接反応室 43 内に供給してもよいが、活性化させた ClF_3 ガスを反応室 43 内に供給するクリーニングガス供給配管 26 内で混合させるのが好ましい。

30

【0044】

クリーニングガスとしてプラズマで活性化した ClF_3 を使用するの、次の理由からである。 ClF_3 は常温でも分解して容易に F 、 Cl 原子を放出するので、ノンプラズマであってもよいが、特にプラズマにより活性化させると、 F 、 Cl 原子の放出量がより多くなるので、反応生成物のエッチングレートを増大できる。そのためクリーニング時間の短縮化が図れる。また、リモートプラズマにより活性化した F 、 Cl 原子が導入されれば、炉内が 500℃よりも低い温度でも、エッチングレートの向上が見込まれる。これに対して、リモートプラズマを使用しない場合は、炉内温度 500℃近くまで高くしなければ所望のエッチングレートが見込めないし、エッチングレートを確保するために炉内温度を高くした場合には、反応室部品へのダメージが生じるという弊害が発生してしまう。

40

【0045】

次に、半導体装置の製造工程の一工程として、上述した CVD 装置を稼働してシリコンウェーハ上に、例えば ZrO_2 膜を形成する方法について説明する。本発明における CVD 装置では、次の（1）～（3）の作業が繰り返される。（1）の作業では、ウェーハ上に ZrO_2 膜を形成する作業を繰り返す。（2）の作業では、複数枚のウェーハに成膜作業をした後、装置を停止してクリーニング作業を行なう。（3）の作業では、再度成膜作業に入るためにプリ成膜作業を行なう。以下、詳述する。

【0046】

50

(1) 成膜作業

まず、サセプタ3を反応室43内の待機位置まで下げて、その上面位置が搬送口10の水平面位置になるようにする。このとき押上棒8はサセプタ3の上面より突出している。ゲートバルブ11を開けて、図示しない搬送アームによりウェーハ40を搬送口10から反応室43内に搬送して、待機位置にあるサセプタ3から突出している押上棒8上へ移載する。搬送アームを反応室43外に移動するとともに、ゲートバルブ11を閉じる。サセプタ3を上昇すると押上棒8が没入してウェーハ40はサセプタ3の上面に移載されるとともに、サセプタ3はそのまま反応室43内の成膜位置まで移動する。このときサセプタ3に埋め込まれたヒータ4に給電線7から電力を供給する。ヒータ4に供給する電力を温度制御手段48で調整することによりウェーハ40を所望の設定温度(300~500℃程度)に制御する。300~500℃程度に制御するのは、成膜の生成を促進してウェーハ40上に金属酸化膜が付着しやすいようにするためである。同様に、反応室内壁面2とシャワーヘッド6も、温調ユニット13に供給する電力を温度制御手段48で調整することにより、成膜温度よりも低い所望の設定温度(100~300℃)に制御しておく。100~300℃に制御するのは、反応室内壁面2での成膜の生成を抑制して反応副生成物が堆積しないようにするためである。

10

【0047】

なお、ウェーハ40の搬送時や、ウェーハ40搬送後のウェーハ昇温時等、成膜時以外は、反応室の内壁面や、サセプタ(ウェーハ加熱時)等からのパーティクルや金属汚染物のウェーハ40への付着を防ぐために、Ar、He、N₂などの不活性ガスを反応室43内に流しておくといよい。

20

【0048】

上述した設定温度のもとで、原料ガス供給部31から、Zr-(MMP)₄:0.1g/minと、O₂ガス:0.1slmとをシャワーヘッド6に導入して、多数の噴出孔5を経由させて、反応室43内のウェーハ40上へシャワー状に供給する。このとき反応室43内は、圧力制御手段49で排気配管コンダクタンスを調整することにより、所望の設定圧力(100~数1000Pa)に制御する。ガスの供給を必要時間実施することにより、所望膜厚の金属酸化膜であるZrO₂膜をウェーハ40上に成膜する。成膜工程中に、必要に応じて、CH、OHなどの不純物除去処理工程を挿入する。

【0049】

所望膜厚成膜した後、成膜ガス供給部31からのガス供給を停止して反応室43内の成膜ガスを排気する。排気後、サセプタ3を待機位置まで下降して、その上面位置が搬送口10の水平面位置になるようにする。この過程で、押上棒8がサセプタ3上面から突出して、サセプタ3から押上棒8上にウェーハ40が移載される。ゲートバルブ11を開けて、図示しない搬送アームを反応室43内に挿入し、ウェーハ40を搬送アームに載せる。そして、搬送アームを反応室43外へ移動することによりウェーハ40を搬送口10から払い出し、ゲートバルブ11を閉じる。上述した搬送と成膜とを複数回繰り返して、複数枚のウェーハ上にZrO₂膜を形成する。

30

【0050】

(2) クリーニング作業

搬送と成膜を、複数回繰り返すと、反応室43の内壁面2、シャワーヘッド6、サセプタ3にもウェーハ40表面と同様に金属酸化膜であるZrO₂膜が付着する。この付着した堆積物は堆積量が増加するほど、熱応力や膜自身がもつ応力で壁面から剥れやすくなり、異物等の発生を引き起こしてしまう。よって、これを除去するために反応室43内を清浄化するためのクリーニング作業を実施する。

40

【0051】

反応室壁面2とシャワーヘッド6も温調ユニット13を所望の設定温度、100~300℃程度にする。100℃よりも低いとアンダーエッチになってしまう。300℃以上だとオーバーエッチになって、内壁面2やサセプタ3を削るなどのダメージ発生が生じる。このためエッチングレートが確保でき、反応室部品へのダメージが少ない上記温度範囲で行な

50

うのが好ましい。

【0052】

同様にサセプタ3内に埋め込まれたヒータ4に給電線7から電力を供給することにより、サセプタ3を所望の設定温度、300～500℃程度にする。サセプタ温度を反応室壁等の温度よりも高く設定するのは、サセプタ表面にはウェーハに成膜されなかった反応膜の付着が生じているため、それを除去するために温度を上げて効率良くクリーニングするためである。なお、成膜工程からクリーニング工程、もしくはクリーニング工程から成膜工程への移行時間短縮を考慮すると、クリーニング工程の温度と成膜工程の温度は同一温度、または近似の温度が好ましい。

【0053】

このような温度設定のもとでクリーニングガス供給部32からリモートプラズマ源24により活性化したAr(1～5slm)と、 ClF_3 (0.2～1.0slm)を所望量反応室43内に供給する。Arはプラズマの活性を促すのに必要なキャリアガスである。Arの比率は20～70%程度が好ましい。比率が低すぎるとエッチングレートが低くなり、高すぎるとプラズマ発生の安定性が低下するからである。なお、このときプラズマにより活性化した又は活性化しないカーボン含有ガスである CO_2 、 C_2F_6 を、プラズマにより活性化した ClF_3 ガスと混合して反応室43内に供給することで、金属酸化膜との反応を化学的に促進させるようにしてもよい。

【0054】

上記成膜ガスの導入と共に、真空ポンプ12で反応室43内を所望の圧力(50～300Pa)にして必要時間クリーニングする。300Paよりも高圧になるとリモートプラズマにより活性化されたガスの寿命が短くなり、エッチングの均一性低下になる場合がある。これを回避するためにプラズマ化されたガスの寿命が確保される50～300Paで行なうのが好ましい。

【0055】

その後、クリーニングガス供給部32のArと ClF_3 、及び CO_2 、 C_2F_6 の供給を止め、クリーニングガス雰囲気である反応室43を一定時間パージし、クリーニングガスもしくは分解した残留ガス(F、Cl)を排気して、これでクリーニング作業が終了する。

【0056】

なお、クリーニング作業時に、サセプタ保護のために搬送口10よりウェーハと同径のカバーウェーハ50を挿入し、サセプタ3を覆うようにしてもよい。成膜時にはサセプタ3上にウェーハ40が存在しているために、サセプタ3に付着する膜はサセプタ上のウェーハ領域外の部分がほとんどであり、ウェーハ領域内には成膜が若干しか付着していないと考えられる。したがって、サセプタ3内の成膜が薄いウェーハ領域内をアルミナ製などのカバーウェーハで保護する。

【0057】

(3) プリ成膜作業

プリ成膜作業の目的は、クリーニング後の反応室壁面2などに予めプリコート膜を生成することで、本成膜でウェーハ上に生成される膜厚が不均一になったり、内壁面2からの金属等によりウェーハが汚染されたりするのを防止するためである。プリ成膜において、まず反応室43内を排気後、(1)の成膜作業(本成膜)と同様に原料ガス供給部31から成膜用ガスを導入して、反応室内壁に成膜を施す。このプリ成膜での成膜時間、温度、圧力などの成膜条件は、本成膜の条件とは異なる。成膜後、反応室内を排気し、プリ成膜作業が完了する。

【0058】

以上述べたように、実施の形態によれば次の効果を奏する。

【0059】

(1) 成膜時に反応室等に堆積した堆積物を除去するクリーニング時に、リモートプラズマを用いているので、熱エネルギーを用いたものに比べて、反応室内の温度を低温化でき

10

20

30

40

50

る。したがって、成膜工程からクリーニング工程への移行時間を短縮することができる。また、実施の形態では、クリーニング時に、 NF_3 ガスではなく塩素含有ガスである ClF_3 ガスを流して、成膜時に反応容器の内壁面等に堆積した Zr 酸化物、 Hf 酸化物に、リモートプラズマにより活性化させた ClF_3 を接触させて反応させることで、 Zr 塩化物、ハフニウム塩化物を形成する。これらの金属塩化物は、 NF_3 を反応させたときに形成される Zr フッ化物、 Hf フッ化物と比べて、低温でも容易にガス化できる。したがって、反応室に堆積した金属酸化物を容易に除去でき、反応室内を清浄化できる。

【0060】

特に、活性化した ClF_3 ガスは、 Zr 酸化膜または Hf 酸化膜が、 ZrO_2 または HfO_2 であるときに有効である。 ClF_3 ガスを用いると、蒸気圧の高い反応生成物 HfCl_4 、 ZrCl_4 が形成され、低い温度でも気化するため、容易にクリーニングできるからである。

【0061】

(2) クリーニングガスとして ClF_3 と Ar の混合ガスを用い、これをプラズマで活性化して供給するようにしたので、ノンプラズマで供給する場合に比べて、エッチング速度を向上することができる。また、同じエッチング温度条件でも、プラズマはノンプラズマと比べてエッチング速度が大きいので、より低い温度でクリーニングすることができる。したがって、クリーニングのために装置を停止する時間を短縮することができ、装置稼働率を向上できる。

【0062】

図4は、リモートプラズマユニット(RPU)を用いた場合と、リモートプラズマユニットを用いないノンプラズマ(no RPU)の場合とを比較したエッチングレート特性図である。エッチング条件は、圧力: 100Pa 、 $\text{ClF}_3/\text{Ar}=0.5/2.0\text{slm}$ である。同図からノンプラズマ(no RPU)の ClF_3 を用いた場合、 400°C だと ZrO_2 ではエッチングレートは大きくて問題ないが、 HfO_2 ではエッチングレートが低すぎるため問題がある。 HfO_2 膜でのエッチングレートを確保するためには、更に昇温しなければならず、それにより温度移行待ち時間が生じたり、反応室部品の高温ダメージが生じる場合がある。ノンプラズマと比べてプラズマを用いた ZrO_2 、 HfO_2 のエッチングレート(E.R.)が格段に優れており、 300°C でエッチングレートが、 HfO_2 の場合で $150\text{nm}/\text{min}$ 以上、 ZrO_2 の場合で $200\text{nm}/\text{min}$ 以上あることがわかる。よって、より低い温度で短時間でクリーニングすることができる。

【0063】

(3) 反応室内壁を NiP coat Sus316L または $\text{NiF}_2 coat Sus316L$ で構成し、サセプタをアルミナ材または窒化アルミ(AlN)で構成することで、クリーニングガスと接触する部位のダメージを低減し、耐食性、耐久性を向上することができる。

【0064】

(4) 実施の形態の基板処理装置を用いて半導体装置を製造すると、リーク電流や絶縁破壊の少ないゲート絶縁膜を有する信頼性の高い半導体装置が得られる。

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化してクリーニングするので、クリーニング温度の低温化を図ることができ、反応室部品に耐熱性が要求されず、クリーニング工程への移行時間を短縮化できる。また、反応室内に付着した金属酸化膜を容易に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態による半導体装置の製造方法を実施するための基板処理装置の構成図である。

【図2】 Zr ハロゲン化物の温度と蒸気圧との関係を示す図である。

【図3】 Hf ハロゲン化物の温度と蒸気圧との関係を示す図である。

10

20

30

40

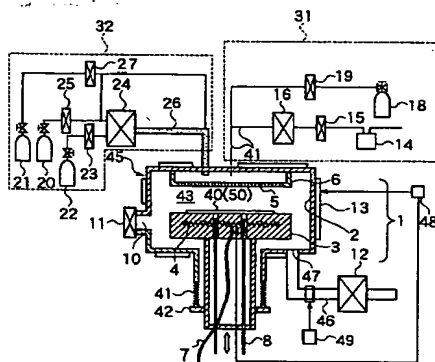
50

【図 4】プラズマで活性化した場合とノンプラズマで活性化しない場合の ClF_3 / Ar ガスクリーニングの温度依存性の比較結果を示す図である。

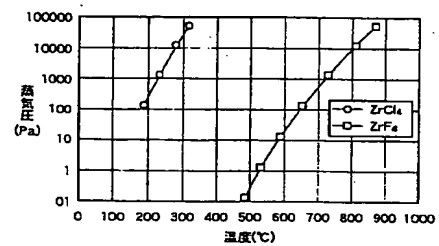
【符号の説明】

- 3 サセプタ
- 4 ヒータ
- 6 シャワーヘッド（クリーニングガス供給口、処理ガス供給口）
- 24 リモートプラズマ源（活性化手段）
- 40 ウェーハ（基板）
- 43 反応室

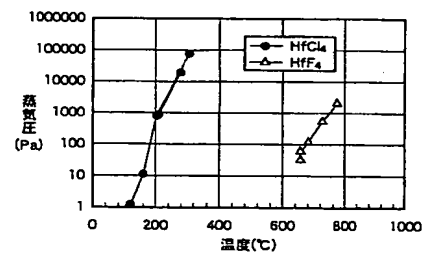
【図 1】



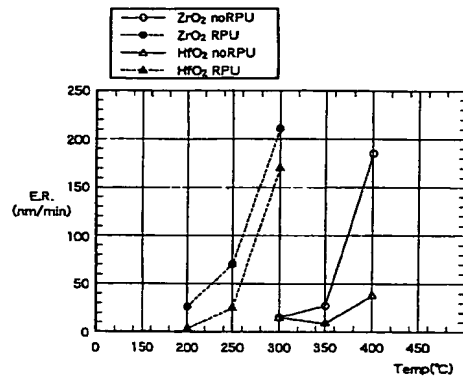
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 優幸

東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立国際電気内

Fターム(参考) 4K030 BA10 BA22 BA42 CA04 CA12 DA06 JA06 KA24

5F045 AA04 AA06 AB31 AC07 AC11 BB15 DP03 DQ10 EB06 EF05

EH18 EK07